

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-020637

(43)Date of publication of application : 24.01.1995

(51)Int.Cl.

G03F 7/30
H01L 21/027

(21)Application number : 05-164416

(71)Applicant : HITACHI LTD
SOLTEC:KK

(22)Date of filing : 02.07.1993

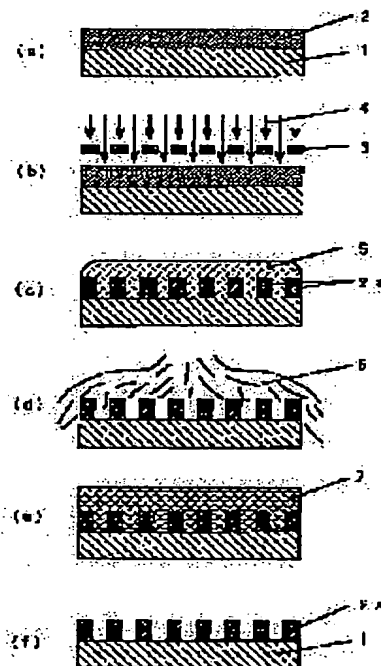
(72)Inventor : TANAKA TOSHIHIKO
OGAWA TARO
MORIGAMI MITSUAKI
OIZUMI HIROAKI

(54) RESIST PATTERN FORMING METHOD AND DEVELOPING DEVICE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a resist pattern forming method by which the collapse of a resist pattern is not caused and to provide a developing device.

CONSTITUTION: Development is carried out with a developer 5, this developer 5 is rinsed out with a liq. rinse 6 and this rinse 6 is converted into a solid phase 7 and sublimed. In other way, development is carried out with a developer, this developer is rinsed out with a liq. rinse and a liq. substitute is substd. for the rinse, converted into a solid phase and sublimed. The collapse of a resist pattern, especially a dense fine resist pattern or a resist pattern having a high aspect ratio can be prevented.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

18.03.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2947694

[Date of registration]

02.07.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The resist pattern formation approach characterized by having the process which exposes a desired pattern on the resist film, the process which solid-phase-izes the rinse which adhered this resist film in a development and the process which carries out rinse processing, and this rinse processing, and the process which dries a rinse by making this solid-phase-ized rinse sublimate.

[Claim 2] It is the resist pattern formation approach characterized by performing the above-mentioned sublimation by the bottom of reduced pressure, or the vacua in the resist pattern formation approach according to claim 1.

[Claim 3] It is the resist pattern formation approach characterized by the above-mentioned rinse being the 3rd butyl alcohol (tert-butyl alcohol) in the resist pattern formation approach according to claim 1.

[Claim 4] It is the resist pattern formation approach characterized by being made by cooling solid phase-ization of the above-mentioned rinse in the resist pattern formation approach according to claim 1.

[Claim 5] It is the resist pattern formation approach characterized by being made when solid phase-ization of the above-mentioned rinse makes an ambient atmosphere reduced pressure or a vacuum in the formation approach of a resist pattern according to claim 1.

[Claim 6] The resist pattern formation approach characterized by having the process which exposes a desired pattern on the resist film, the process which permutes the rinse which adhered this resist film in a development and the process which carries out rinse processing, and this rinse processing by the rinse displacing solution, the process which solid-phase-izes this displacing solution, and the process to which this displacing solution is made to sublimate.

[Claim 7] It is the resist pattern formation approach characterized by performing sublimation of the solid-phase-ized above-mentioned displacing solution by the bottom of reduced pressure, or the vacua in the resist pattern formation approach according to claim 6.

[Claim 8] The resist pattern formation approach characterized by the above-mentioned displacing solution being the 3rd butyl alcohol in the resist pattern formation approach according to claim 6.

[Claim 9] It is the resist pattern formation approach characterized by solid phase-ization of the above-mentioned displacing solution being made by cooling in the resist pattern formation approach according to claim 6.

[Claim 10] It is the resist pattern formation approach characterized by being made when solid phase-ization of the above-mentioned displacing solution makes an ambient atmosphere reduced pressure or a vacuum in the resist pattern formation approach according to claim 6.

[Claim 11] The developer characterized by having a means to irradiate light into a rinse process in the developer which uses a means to develop the resist on a substrate, and a means to dry the means and this rinse which remove a developer and the dissolved resist by the rinse as a basic component with a developer.

[Claim 12] It is the developer characterized by being the light of the wavelength region where the above-mentioned light stiffens the above-mentioned resist in a developer according to claim 11.

[Claim 13] It is the developer characterized by being the light of a wavelength region which raises the crosslinking density of the above-mentioned resist in a developer according to claim 11 as for the above-mentioned light.

[Claim 14] It is the developer characterized by leading the above-mentioned light to the development

section of a resist from the light source with an optical fiber in a developer according to claim 11.

[Claim 15] The developer characterized by preparing a heat ray cutoff filter between the above-mentioned light source and the above-mentioned development section in a developer according to claim 14.

[Claim 16] It is the developer characterized by performing the above-mentioned light during dropping processing of the above-mentioned rinse in a developer according to claim 11 to 15.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the developer used for the resist pattern formation approach in manufacture of ULSI, a semiconductor device, a surface acoustic wave device, the quantum effectiveness component, a superconductive element child, micro machine parts (micro gear etc.), electronic-circuitry components, a photoelectron component, etc., and its manufacture, and relates to the formation approach of a pattern and developer which prevent effectively the failure by the detailed pattern or the pattern at the time of the high pattern formation of an aspect ratio especially.

[0002]

[Description of the Prior Art] Limit detailed resist pattern formation is called for with the demand of high integration of ULSI. Resist pattern formation with a current lower limit of 0.2 micrometers - 0.3 micrometers is considered briskly, and there is also a thing for 0.1 micrometers in ultramodern research. Moreover, ED which forms the very high resist pattern of an aspect ratio (height/width of face) using the thick resist (for example, 100 micrometers) of thickness is also furthered for micro machine production.

[0003] A resist pattern forms by performing development, after applying and exposing a resist on a substrate. Various line sources, such as far-ultraviolet light with excimer laser light, such as ultraviolet radiation, such as g line and i line, and KrF, ArF, a Xe-Hg lamp, etc., an electron ray, a charged particle, and an X-ray, are used for the exposure light source. It is not based on the exposure light source, but the wet developing-negatives method using the developer of a liquid is mainly used for development. The wet developing-negatives method has a simple process, and it is the contamination and little processing of a foreign matter by the detergency of a rinse.

[0004] Drawing 3 shows an example of the conventional resist pattern formation process which enforces the wet developing-negatives method at the time of resist pattern development. That is, as shown in this drawing (a), apply a resist 32 on a substrate 31, the mask 33 with which the desired pattern was formed as shown in this drawing (b) below is made to approach, and this pattern is exposed. Or this pattern is exposed through a lens (with no graphic display). As this exposure light 34, ultraviolet radiation, far-ultraviolet light, an X-ray, an electron ray, a charged particle, etc. are used. Furthermore, resist pattern 32a is formed using the dissolution rate difference over the developer 35 of the resist [in / this resist 32 is dipped in a developer 35 like, and / a sensitization field and a non-exposing field] 32 shown in this drawing (c). And the resist dissolved in the developer and this developer by the rinse 36 as shown in this drawing (d) is flushed. As finally shown in this drawing (e), a rinse is dried and resist pattern 32a is completed. This desiccation is usually performed by the spin desiccation which rotates at high speed and performs a substrate 31.

[0005] Next, the conventional wet developer is explained. The typical configuration is shown in drawing 4. Conventional equipment consists of resist developer supply and the regurgitation device 41, rinse supply and a regurgitation device 42, wafer adsorption and a rolling mechanism 43, a wafer conveyance device (not shown), and exhaust air and the drain section 44. Development actuation is made as follows. The wafer to which the resist was attached first is conveyed by the conveyance system, it carries on a wafer adsorption base, and a wafer 45 is adsorbed and fixed. Next, a developer is dropped and a developer is piled on a wafer. At this time, a wafer is rotated at a low speed, and, generally the approach by which a developer is piled in homogeneity all over a resist for a short time is used. Temperature control of the developer is

carried out and it prevents lowering of poor resolving by temperature variation, and dimensional accuracy. A developer stops a revolution of a wafer after ***** sufficient on a wafer, stops dropping of a developer further, and develops negatives in the condition about 1 to 2 minutes. The resist which breathed out the rinse to the wafer after that and was eluted in the developer or the developer is flushed. It carries out, while this process generally also rotates a wafer. Moreover, generally the regurgitation of the rinse is carried out to the shape of the shape of a shower, and a spray. A developer and the waste fluid of a rinse are discharged from the drain section 44. After performing a rinse about 10 to 60 seconds, the high-speed revolution of the wafer is carried out, and a rinse is dried. Thus, the wafer which finished the development is taken out by the conveyance system, and a series of processings are ended.

[0006] in addition, the conventional development approach — for example, 2253 pages (1988) and VLSI manufacture from 2249 pages of a jar NARUOBU vacuum Science Technology (J. Vac. Sci. Technol.) B6 volume — it is indicated by 97 pages from 92 pages of — testing-device guidebook 1993 edition electronic ingredient November issue separate volume Kogyo Chosakai Publishing Co., Ltd. (November 20, 1992 issuance). moreover, the above-mentioned VLSI manufacture about the conventional developer — it is indicated by 97 pages from 92 pages of — testing-device guidebook 1993 edition electronic ingredient November issue separate volume Kogyo Chosakai Publishing Co., Ltd. (November 20, 1992 issuance).

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The resist pattern formed using the conventional development approach had the problem that a detailed pattern (for example, 0.1 micrometers) fell. Moreover, there was also a problem that the high resist pattern of an aspect ratio fell. as [lean / the pattern which approached crowds and / the failure by the pattern which happens here / be] — it falls and comes out. This example is shown in 51 of drawing 5 R > 5.

[0008] Since a desired resist pattern cannot be formed if there is a failure by such pattern, yield lowering of the product which it is going to make, and dependability lowering are caused. Although it is necessary to arrange a detailed pattern at detailed spacing while a detailed pattern is needed if a component tends to be accumulated on high density or it is going to make a compact product, it becomes impossible to make target accumulation so that high or compact product by the failure by the pattern.

[0009] It is originated in view of a problem as shown in the above of the conventional technique, and this invention tends to offer the resist pattern formation approach and developer for forming without the failure by the pattern the resist pattern formation approach and developer which can prevent the failure by the resist pattern effectively especially the dense detailed resist pattern, or the high resist pattern of an aspect ratio.

[0010] In addition, the phenomenon analysis of the failure by the pattern is indicated by collection 509-page (1993) announcement number of 40th applied-physics relation union lecture meeting drafts 29 p-L -3, trouble applying [of the failure by the resist pattern] it to 2958 pages (1992) from 31-volume 2954 pages of Japanese journal OBUAPURAIDO physics (Jpn. J. Appl.Phys.).

[0011]

[Means for Solving the Problem] The 1st means performs the process developed with a developer, the process which carries out the rinse of the developer by the rinse of a liquid, the process which makes a rinse solid phase, and the process to which the rinse which became this solid phase is made to sublime one by one about an approach. Or the process developed with a developer, the process which carries out the rinse of the developer by the rinse of a liquid, the process which permutes this rinse with the displacing solution of a liquid, the process which makes this displacing solution solid phase, and the process to which the displacing solution which became this solid phase is made to sublime are performed one by one. The above-mentioned technical problem is solved by the above-mentioned process. In addition, when performing high-speed processing, in case the rinse solid-phase-ized [above] or the solid-phase-ized displacing solution is made to sublime, it considers as reduced pressure.

[0012] About a developer, when hardening or a resist is a bridge formation system ingredient about the device in which the resist on a wafer is developed with a developer, the device in which a developer and the dissolved resist are removed by the rinse, and a resist, let the 2nd means be the developer which has the device which irradiates into a rinse the light which has wavelength which raises crosslinking density, and the device in which this rinse is dried. The above-mentioned technical problem is solved by this optical exposure device.

[0013] Moreover, it considers as the device in which passing a rinse is continued during this optical

exposure. Lifting and temperature instability of developer section temperature accompanying this optical exposure are prevented by this. Moreover, the light source is isolated, the location, i.e., the development section, which is performing resist development, and a fiber draws out light. Furthermore, a heat ray cutoff filter is prepared in the middle of a fiber.

[0014]

[Function] The force of generating the failure by the resist pattern when a rinse dries, and starting the failure by the pattern is the surface tension of a rinse. This force is generated when a rinse interface shows up between resist patterns, as the rinse got dry, and while the whole resist pattern is submerged in the rinse, this force does not act.

[0015] After performing the rinse enough and removing a developer and a resist melt enough, this rinse is made to solid-phase-ize with the 1st means of this invention, where a resist pattern is immersed in a rinse. There are an approach of putting a wafer on low temperature as an approach of making it solid-phase-izing, the approach of making an ambient atmosphere reduced pressure or a vacuum, lowering temperature with heat of vaporization, and making it solid-phase-ize, etc. Since a rinse does not take out a face with this condition between patterns, surface tension is not committed. A volume change is caused when solid-phase-izing depending on a rinse. Since the force works between patterns by that cause, a volume change is chosen as a lifting, and a pile ingredient is chosen as a rinse, or it is made to freeze in ***** uniformly all over a wafer at the beginning of freezing. As a pile ingredient, the ingredient of an alcoholic system is in a lifting about the volume change by freezing. since the melting point solid-phase-izes especially the 3rd butyl alcohol (tert-butyl alcohol) 25.4 degrees C and near ordinary temperature and the volume change at the time of a parenthesis is small — usage — **** — it is a good ingredient. This solid-phase-ized rinse is made to sublimate after that. That is, it gasificates, without passing through the liquid phase from solid phase. if the solid-phase-ized rinse sublimates — on the way — the force committed to the interface of a resist pattern and the solid-phase-ized rinse although it comes out and a resist pattern shows up — a pole — it is small, and since solid phase cannot deform easily, a resist pattern does not fall. In addition, if the pressure of an ambient atmosphere is lowered or made into a vacuum, since the rate to sublimate will become quick, when this solid-phase-ized rinse is made to sublimate in reduced pressure or a vacuum ambient atmosphere, it is excellent in throughput.

[0016] although the operation at the time of making the above sublimate after making a rinse solid-phase-ize was described, after carrying out a rinse — a rinse — a displacing solution — permuting — the displacing solution — **** — the same — solid-phase-izing — even if it makes it sublimate and forms a resist pattern, it is good at the same reason. In this case, it being careful is making it not take out a resist front face from an oil level at the time of a rinse permutation. If a resist pattern takes out a face from an oil level, surface tension will work at the event, and it becomes the basis which starts the failure by the pattern.

[0017] As a displacing solution, the 3rd butyl alcohol etc. is good. Since this ingredient is thoroughly mixed with water or a great portion of alcohol, it is the optimal as a displacing solution. Furthermore, the melting point is 25.4 degrees C as mentioned above, and it is very much easy to treat. Although this ingredient is alcohol, since it is higher alcohol comparatively, when that rate of bridge formation of the resist of a novolak system is also comparatively high, it does not melt a resist.

[0018] Next, the operation by the 2nd means, i.e., an operation of the developer of this invention, is explained. The operation which prevents the failure by the resist pattern first is explained.

[0019] The force of starting the failure by the pattern as mentioned above is the surface tension of a rinse. This force is generated when a rinse interface shows up between resist patterns, as the rinse got dry, and while the whole resist pattern is submerged in the rinse, this force does not act. Then, while the resist pattern is submerged in the rinse, resist reinforcement is raised, and it was made for a resist pattern to bear the surface tension which acts at the time of rinse desiccation in this invention. The reinforcement of a resist improves by the exposure of the light which raises the light or the degree of cross linking which stiffens a resist. Moreover, generally the bond strength of a resist and a substrate also improves by the exposure of this light. For this reason, if the light of the wavelength which raises the light or the degree of cross linking which stiffens a resist in a rinse is irradiated at a resist pattern, the failure by the resist pattern can be prevented. Although it is still said in a rinse that it is, since it is processing after the development which resist pattern formation finished, there is no change of the resist dimension by this optical exposure and a configuration. It is the point to have performed the optical exposure in the rinse. It

is, after a pattern dimension's changing and already falling after rinse desiccation before a rinse (i.e., under development), and before that, if light is irradiated.

[0020] Next, the operation which solves the problem of the temperature rise accompanying an optical exposure is explained.

[0021] A dimension, a configuration, etc. of a resist are greatly influenced by the temperature of a developer. For this reason, temperature management of a developer is very important and temperature management not more than variation 1 degree C is usually performed. Since its dimensional accuracy of a resist pattern improves the more the more temperature variation is small, the development in constant temperature is desirable. If light is generally irradiated, temperature will rise. In this invention, since light is irradiated after development termination, although the problem of a temperature rise is not produced to the wafer (in the case of sheet processing), the following wafer is affected. Therefore, also in this invention, it is necessary to keep the temperature of the development section constant. Then, passing the rinse by which temperature control was carried out at the time of an optical exposure is continued, and the temperature rise of a wafer is suppressed. Unless a rinse gets dry, since surface tension does not act, the temperature control of it is possible between resist patterns, without toppling a pattern. Moreover, the light source is isolated from the development section and light is told with a fiber. This performs heat-source isolation. Furthermore, it is made not to cause a temperature rise by preparing the connection of the light source and a fiber in the middle of a fiber a heat ray cutoff filter. It is unnecessary, and since the diffused light is enough, even if especially the directivity of exposure light tells light with an optical fiber, it is satisfactory.

[0022]

[Example]

(Example 1) The example of this invention is hereafter explained using drawing 1 which is process drawing. As first shown in drawing 1 (a), the resist 2 was applied by the usual approach on the substrate 1. Although the level difference is not formed in this drawing at a substrate, there may be a level difference. The usual heat treatment was performed after spreading. Here, 170-degree-C heat treatment for 20 minutes was performed, using PMMA (polymethylmethacrylate) as a resist. However, it does not pass over this on 1 operation conditions, and it is not restricted to this. Next, as shown in drawing 1 (b), the exposure light 4 was irradiated through the mask 3 at the resist 2 by the usual approach. Here, the X-ray was used as an exposure light. This may not be restricted to an X-ray, either and far-ultraviolet light, an electron ray, or a charged-particle line is sufficient as it. Ultraviolet radiation is sufficient as long as it is the resist exposed to ultraviolet radiation. Moreover, although the case where made the mask approach by a diagram and it exposed was shown, you may expose through a lens or a mirror. Next, negatives were developed by having piled the developer 5 on this wafer according to the usual approach, as shown in drawing 1 (c), and resist pattern 2a was formed into the developer. The mixed liquor which mixed isopropyl alcohol 2 to isoamyl acetate 1 as a developer was used. This developer is a liquid. Developing time was made into 3 minutes. This time amount is also only 1 operation conditions. Although the so-called paddle development which piles a developer on a wafer was performed here, the so-called DIP development dipped not only in this but in a developer may be used. A sink, a developer, and dissolved clearance of a resist were performed for the tertiary butyl alcohol 6 which is a liquid as shown in drawing 1 (d) after that on the wafer. That is, the rinse was carried out. Since the melting point of tertiary butyl alcohol is 25.4 degrees C, it is necessary to perform this processing at the temperature beyond this. Here, the rinse was carried out at 30 degrees C. Next, this wafer was cooled carrying out the liquid peak so that resist pattern 2a may not take out a face from this tertiary butyl alcohol after a rinse, as shown in drawing 1 (e), and tertiary butyl alcohol 7 was solid-phase-ized. Here, cooling temperature was made into 15 degrees C. However, this is also only 1 operation conditions. Since it solid-phase-izes below 25.4 degrees C, what is necessary is just the temperature not more than this. However, since it solid-phase-izes so quickly that temperature is low, in this semantics, it is so good that it is low. If it is made on the other hand too much low, by the volume change by the temperature gradient, stress will be applied to a resist pattern and pattern collapse will be caused. Since the temperature at the time of development has big effect on a pattern dimension or a configuration, if possible, do not make it moreover, more desirable for the temperature of a development process to change. Processing in the range of 10 to 20 degrees C was effective from this. Maintaining at this temperature and making it not liquefy tertiary butyl alcohol, as tertiary butyl alcohol was made to sublimate and it was shown in drawing 1 (f), resist pattern 2a was formed. Although it was possible to also

have made it sublime in atmospheric air, when it was made a vacuum or reduced pressure, the sublimation rate could be gathered, and it was effective. The 0.15-micrometer line & tooth-space pattern of 1-micrometer thickness was able to be formed without pattern collapse by this processing. On the other hand, when the usual development was performed, pattern collapse arose, and a 0.15-micrometer line & tooth-space pattern was not able to be formed. That is, the processing same to the development by the developer as an above-mentioned example was performed, the rinse by isopropyl alcohol or water (these are liquids) was performed after that, and air drying, revolution desiccation, a vacuum drying, or when stoving was carried out, the pattern collapsed this liquid.

[0023] In addition, although wafer cooling was positively performed in this example, that may not be right, it may use as a rinse at the temperature (for example, 27 degrees C) of extent which liquefies the 3rd butyl alcohol, and you may make it solid-phase-ize with heat of vaporization by making an ambient atmosphere into a vacuum or making it reduced pressure after that. Or air blasting etc. may be performed, evaporation may be promoted and you may make it solid-phase-ize with the heat of vaporization. It being careful at this time is making it resist pattern 2a not show up in a liquid condition.

[0024] (Example 2) The 2nd example of this invention is hereafter explained using drawing 2. As first shown in drawing 2 (a), the resist 22 was applied by the usual approach on the substrate 21. The usual heat treatment was performed after spreading. Here, 170-degree-C heat treatment for 20 minutes was performed, using PMMA (polymethylmethacrylate) as a resist. However, it does not pass over this on 1 operation conditions, and it is not restricted to this. Next, as shown in drawing 2 (b), the exposure light 24 was irradiated through the mask 23 at the resist 22 by the usual approach. Here, the X-ray was used as an exposure light. This may not be restricted to an X-ray, either and far-ultraviolet light, an electron ray, or a charged-particle line is sufficient as it. Ultraviolet radiation is sufficient as long as it is the resist exposed to ultraviolet radiation. Moreover, although the case where made the mask approach by a diagram and it exposed was shown, you may expose through a lens or a mirror. Next, negatives were developed by having piled the developer 25 on this wafer, as shown in drawing 2 (c), and resist pattern 22a was formed into the developer. As a developer, the developer only for OEPR1000 (Tokyo adaptation shrine trade name) was used. This developer is a liquid. Developing time was made into 90 seconds. This time amount is also only 1 operation conditions. Although the so-called paddle development which piles a developer on a wafer was performed here, the so-called DIP development dipped not only in this but in a developer may be used. A sink, a developer, and dissolved clearance of a resist were performed for the isopropyl alcohol 26 which is a liquid as shown in drawing 2 (d) after that on the wafer. That is, the rinse was carried out. This rinse may be performed with water. As shown in drawing 2 (e) after that, the tertiary butyl alcohol 27 which is a liquid was dropped at this wafer, and it permuted by tertiary butyl alcohol from the rinse. Since the melting point of tertiary butyl alcohol is 25.4 degrees C, it is necessary to perform this processing at the temperature beyond this. Here, the rinse was carried out at 30 degrees C. It is made for a resist pattern not to take out a face from these liquid in this case. Next, this wafer was cooled carrying out the liquid peak so that resist pattern 22a may not take out a face from this tertiary butyl alcohol after a rinse, as shown in drawing 2 (f), and tertiary butyl alcohol was solid-phase-ized (28). Here, cooling temperature was made into 15 degrees C. However, this is also only 1 operation conditions. Since it solid-phase-izes below 25.4 degrees C, what is necessary is just the temperature not more than this. However, since it solid-phase-izes so quickly that temperature is low, in this semantics, it is so good that it is low. If it is made on the other hand too much low, by the volume change by the temperature gradient, stress will be applied to a resist pattern and pattern collapse will be caused. Since the temperature at the time of development has big effect on a pattern dimension or a configuration, if possible, do not make it moreover, more desirable for the temperature of a development process to change. Processing in the range of 10 to 20 degrees C was effective from this. Maintaining at this temperature and making it not liquefy tertiary butyl alcohol, as tertiary butyl alcohol was made to sublime and it was shown in drawing 2 (g), resist pattern 22a was formed. Although it was possible to also have made it sublime in atmospheric air, when it was made a vacuum or reduced pressure, the sublimation rate could be gathered, and it was effective. The 0.15-micrometer line & tooth-space pattern of 1-micrometer thickness was able to be formed without pattern collapse by this processing. On the other hand, when the usual development was performed, pattern collapse arose, and a 0.15-micrometer line & tooth-space pattern was not able to be formed. That is, even the rinse performed the same processing as an above-mentioned example, and after that, air drying, revolution desiccation, a vacuum drying, or when stoving was carried out, the pattern collapsed this rinse.

The 3rd butyl alcohol could be positively solid-phase-ized under low temperature, but you could make it solid-phase-ize under a vacuum or reduced pressure like an example 1 also in this example.

[0025] In addition, in this example, it can use, if it is the ingredient which does not dissolve in tertiary butyl alcohol, although PMMA was used as a resist, and it does not restrict to this ingredient. For example, AZ-PN -100 (Hoechst A.G. trade name) and SAL601 (cypripedium rhe company trade name) were also able to be used. Namely, apply AZ-PN -100 to a wafer, and the postexposure of the 120-degree-C heat treatment for 2 minutes is performed and carried out. 110-degree-C heat treatment for 2 minutes is performed again, and AZ312 developer (Hoechst A.G. trade name) is received. Water two After dipping in the added developer for 1 minute, The failure by the pattern was able to be prevented by permuting by the 3rd butyl alcohol, as it rinses for 5 minutes and does not dry, and sublimating the 3rd butyl alcohol after solid-phase-izing, without dissolving a resist. Moreover, if an optical exposure is performed during rinse processing, or refining on the front face of a resist is performed in after [rinse processing] liquid, and it is made not to dissolve in tertiary butyl alcohol, and it remains as it is, the resist dissolved in tertiary butyl alcohol can also be used.

[0026] Although tertiary butyl alcohol was altogether used in the above-mentioned example, it does not necessarily restrict to this. For example, using water as a rinse, as a resist pattern does not show up on the way, this water is frozen at low temperature, and it is effective, even if it puts under a vacuum or reduced pressure after that and makes this ice (frozen water) sublimate. The 0.25-micrometer line & tooth-space pattern of 2 micrometers of thickness was able to be formed by this approach. The failure by the pattern is produced by the usual approach. However, when the roughness and fineness of a resist pattern are intense, or when a big level difference is in a substrate and this ice is used since a big volume change occurs in case a phase change is carried out to ice from water, the failure by the pattern is produced. Since the volume change at the time of carrying out a phase change to solid phase from a liquid is as small as about 0.8% when tertiary butyl alcohol is used, such a problem is not produced. It is effective also when there is a level difference big also when pattern roughness and fineness are intense to a substrate. it needs to be alike occasionally at the time of micro machine parts production, and it is necessary to carry out it, and it needs to form a resist pattern on a substrate with a very big level difference. In this case, this approach is very effective. Although the volume variation which approves at the time of carrying out a phase change to solid phase from a liquid was dependent on the pattern and substrate level difference which it is going to form, 3% of volume change was permitted to the pattern of 0.15-micrometer level. When the big micro machine parts of pattern NINGU of 0.1-micrometer level or substrate level difference structure with a big substrate level difference were made, the volume change needed to be suppressed to 1% or less. Although adjustment of volume variation is obtained by mixing water with the 3rd butyl alcohol, it may not be restricted to this and a single ingredient is sufficient as it.

[0027] Moreover, it is also possible to use the mixed liquor of water and the 3rd butyl alcohol for the rinse of an example 1 or the displacing solution of an example 2. In this case, the volume change at the time of the change to solid phase from the liquid phase becomes large, and although there is a demerit of approaching when that volume change is water, since the property to dissolve a resist decreases, the selection range of the resist which can be used spreads. For example, although it dissolved in the 3rd butyl alcohol liquid, even if it dipped NPRLambda18SH2 (Nagase& Co., Ltd. trade name) which is POJIREJISUTO for 10 minutes into this mixed solution by mixing the 3rd butyl alcohol with water to 1:1, it was not generated but resist ***** was effective [SH]. Moreover, the temperature at the time of solid-phase-izing from a liquid falls by mixing water with the 3rd butyl alcohol. Since it can adjust so that it may solid-phase-ize at 20 degrees C a little lower than the standard temperature of 23 degrees C of the curine room which is work environment by changing mixed concentration, or it, it is user-friendly. However, about this user-friendliness, it is not the thing of a mixed liquor proper with water, and it cannot be overemphasized that mixed liquor with other alcohol, a single ingredient, or a pressure is adjusted, and it may be made.

[0028] Although it is the description to make a rinse or a displacing solution solid-phase-ize, the surface tension compares with it of about 22 dyn/cm and water the case of the 3rd butyl alcohol, and all above-mentioned approaches are piles to a lifting about desiccation, now the failure by the ** pattern in a liquid condition about 1/because of 3. Since the resist of AZ-PN-100 grade is not dissolved unlike ethyl alcohol or isopropyl alcohol, it is effective even if it uses as a rinse of the usual approach.

[0029] (Example 3) The example of this invention is explained using drawing 6 which showed the outline of an equipment cross section. The equipment of this invention consists of resist developer supply and the

regurgitation device 61, rinse supply and a regurgitation device 62, wafer adsorption and a rolling mechanism 63, a wafer conveyance device (not shown), a drain and the exhaust air section 64, the optical diffusion lens system 65, an optical fiber 66, the heat ray cutoff filter 67, the light source 68, and a shutter 69. Here, the extra-high pressure mercury lamp was used as the light source. The light source 68 has been detached and arranged from the location 70 which processes a resist directly, i.e., the development section, and performed thermal cutoff.

[0030] Next, actuation of this equipment is explained. The wafer to which the resist was attached first is conveyed by the conveyance system, it carries on a wafer adsorption base, and a wafer 71 is adsorbed and fixed. Here, BLESTIV-7S of Hitachi Chemical Co., Ltd. were used as a resist. This is a resist of a negative mold which exposes to ultraviolet radiation and causes bridge formation. In addition, to this resist, the desired pattern was exposed by ultraviolet radiation. Not only ultraviolet radiation but an X-ray is sufficient as exposure light. Next, a developer is dropped and a developer is piled on a wafer. The developer used the tetramethylammonium hydroxide water solution usually used to this resist. Like the approach generally used at this time, the wafer was rotated at a low speed and the developer was piled in homogeneity all over the resist for a short time. Temperature control of the developer was carried out. This is the same as that of the usual approach. The developer stopped the revolution of a wafer after ***** sufficient on a wafer (about 5 seconds), stopped dropping of a developer further, and developed negatives in the condition for 2 minutes. The resist which breathed out the rinse to the wafer and was eluted in the developer or the developer was flushed rotating a wafer after that at a low speed. A rinse is water. After washing away for 10 seconds, the shutter 69 was opened and the light of the light source 68 was irradiated through the optical fiber 66 at the resist pattern on a wafer. Since light spreads according to the diffusion lens system 65 and the wafer is rotated, light is irradiated all over a wafer. Especially the directivity of exposure light does not become a problem. Also during this period, a rinse is rotated by discharge, during this period rotates a wafer at a low speed, and the wafer was filled with an always new rinse continually. Although the light of 30 J/cm² was irradiated here, the temperature rise of a wafer and the development section was not accepted, but was able to control temperature within *0.5 degrees C as well as the case where it is usual [without an optical exposure device]. The temperature rise was not accepted even if it irradiated the light of 1 KJ/cm². A developer and the waste fluid of a rinse are serially discharged from the drain section 64. After performing this rinse for 20 seconds, the high-speed revolution of the wafer was carried out, and the rinse was dried. Thus, the wafer which finished the development was taken out by the conveyance system, and a series of processings were ended. As a result, there was no failure by the pattern about the 0.15-micrometer line & tooth-space pattern of 1-micrometer thickness, and it was able to form, without moreover spoiling dimensional accuracy. When the usual developer without an optical exposure device was used, the 0.15-micrometer line & tooth-space pattern of 1-micrometer thickness collapsed, and was not able to be formed. In this case, the minimum pattern which can be formed without pattern collapse was a 0.2-micrometer line & tooth space.

[0031] In addition, although the temperature rise accompanying an optical exposure was suppressed by pulling apart of the temperature control by rinse dropping, the development section by the optical fiber, and the light source, and the activity of a heat cutoff filter and the high temperature control was performed by this approach, even if it does not use these all, it cannot be overemphasized that a temperature control suitable for it is made. For example, even if it did not perform rinse dropping, the temperature control was able to be carried out at *0.7 degrees C. Moreover, although the optical fiber was used as a means which tells light from the light source to the development section, not only this but direct light may be flown, or you may tell through a mirror etc. Since an optical fiber is rich in flexibility, it is easy to manage and its merit is large in the semantics. In addition, although it was natural, when only one sheet processed a wafer, such temperature control is unnecessary and was able to acquire a desired resist configuration and dimensional accuracy also in this case.

[0032] (Example 4) The same developer as the example 3 which replaced the lamp with the Xe-Hg arc lamp in which far-ultraviolet light appears from an ultrahigh pressure mercury lamp more efficiently was constructed, and the development was performed by the same technique. However, the positive type photoresist of a novolak system was used for the experiment here. The far-ultraviolet lamp of not only this lamp but excimer laser or microwave excitation is sufficient as the light source. It is important that far-ultraviolet light can be irradiated. Novolak resin constructs a bridge by far-ultraviolet light exposure, and the reinforcement of a resist increases. By using this developer, the 0.1-micrometer line & tooth-space

pattern of 0.5-micrometer thickness was able to be formed. When this processor was not used, pattern collapse took place, and this pattern was not able to be formed.

[0033] (Example 5) The example of this invention is explained using drawing 7 which showed the outline of an equipment cross section. The equipment of this invention consists of resist developer supply and the regurgitation device 81, rinse supply and a regurgitation device 82, wafer adsorption and a rolling mechanism 83, a wafer conveyance device (not shown), a drain and the exhaust air section 84, and an array-like light exposure device 85. The light source is attached to the lens of list each [device / array-like light exposure / lens / shape / of an array]. It is made to have circulated through temperature control water in this exposure device, and lifting of the temperature accompanying an optical exposure is suppressed by this temperature control water. In addition, the direct light source is not attached to this lens group, and the light drawn from the light source is supplied to the lens of each [an optical fiber].

[0034] Next, actuation of this equipment is explained. The wafer to which the resist was attached first is conveyed by the conveyance system, it carries on a wafer adsorption base, and a wafer 86 is adsorbed and fixed. Here, BLESTIV-7S of Hitachi Chemical Co., Ltd. were used as a resist. This is a resist of a negative mold which exposes to ultraviolet radiation and causes bridge formation. In addition, to this resist, the desired pattern was exposed by ultraviolet radiation. Not only ultraviolet radiation but an X-ray is sufficient as exposure light. Next, a developer is dropped and a developer is piled on a wafer. The developer used the tetramethylammonium hydroxide water solution usually used to this resist. Like the approach generally used at this time, the wafer was rotated at a low speed and the developer was piled in homogeneity all over the resist for a short time. Temperature control of the developer was carried out. This is the same as that of the usual approach. The developer stopped the revolution of a wafer after ***** sufficient on a wafer (about 5 seconds), stopped dropping of a developer further, and developed negatives in the condition for 2 minutes. The resist which breathed out the rinse to the wafer and was eluted in the developer or the developer was flushed rotating a wafer after that at a low speed. A rinse is water. After washing away for 10 seconds, light was irradiated according to the array-like light exposure device at the resist pattern on a wafer. Since the wafer is rotated, light is irradiated all over a wafer. Especially the directivity of exposure light does not become a problem. Also during this period, a rinse is rotated by discharge, during this period rotates a wafer at a low speed, and the wafer was filled with an always new rinse continually. Although the light of 30 J/cm² was irradiated here, the temperature rise of a wafer and the development section was not accepted, but was able to control temperature within ±0.5 degrees C as well as the case where it is usual [without an optical exposure device]. A developer and the waste fluid of a rinse are serially discharged from the drain section 84. After performing this rinse for 20 seconds, the high-speed revolution of the wafer was carried out, and the rinse was dried. Thus, the wafer which finished the development was taken out by the conveyance system, and a series of processings were ended. As a result, there was no failure by the pattern about the 0.15-micrometer line & tooth-space pattern of 1-micrometer thickness, and it was able to form, without moreover spoiling dimensional accuracy. When the usual developer without an optical exposure device was used, the 0.15-micrometer line & tooth-space pattern of 1-micrometer thickness collapsed, and was not able to be formed. In this case, the minimum pattern which can be formed without pattern collapse was a 0.2-micrometer line & tooth space.

[0035]

[Effect of the Invention] The failure by the pattern of a resist pattern especially the dense detailed resist pattern, or the high resist pattern of an aspect ratio can be prevented, and the yield and dependability improve.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-20637

(43)公開日 平成7年(1995)1月24日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/30		7124-2H		
H 0 1 L 21/027		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	5 6 9 H

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平5-164416

(22)出願日 平成5年(1993)7月2日

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(71)出願人 000132770

株式会社ソルテック

東京都文京区湯島3丁目31番1号

(72)発明者 田中 稔彦

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(72)発明者 小川 太郎

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(74)代理人 弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

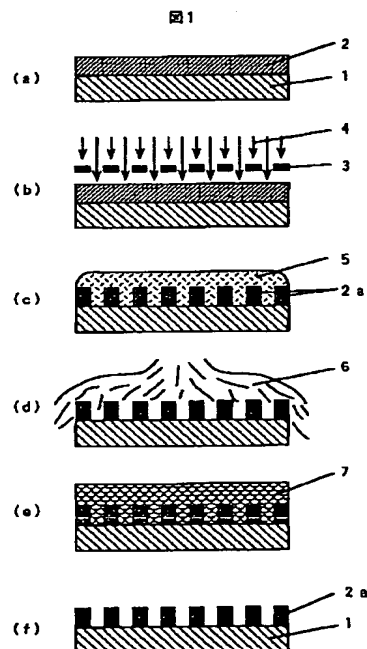
(54)【発明の名称】 レジストパターン形成方法および現像装置

(57)【要約】

【目的】 レジストパターン倒れを起こさないレジストパターン形成方法および現像装置を提供する。

【構成】 現像液で現像し、液体のリンス液で現像液をリンスした後、リンス液を固相化し昇華させる。あるいは、現像液で現像し、液体のリンス液で現像液をリンスした後、リンス液を液体の置換液で置換し、この置換液を固相化し、さらに昇華させる。

【効果】 レジストパターン、特に密集した微細なレジストパターンやアスペクト比の高いレジストパターンのパターン倒れを防止できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】レジスト膜に所望のパターンを露光する工程と、該レジスト膜を現像処理及びリンス処理する工程と、該リンス処理で付着したリンス液を固相化する工程と、該固相化したリンス液を昇華させることによりリンス液の乾燥を行う工程とを有することを特徴とするレジストパターン形成方法。

【請求項2】請求項1記載のレジストパターン形成方法において、上記昇華は減圧下あるいは真空状態で行うことを特徴とするレジストパターン形成方法。

【請求項3】請求項1記載のレジストパターン形成方法において、上記リンス液は第3ブチルアルコール（tert-ブチルアルコール）であることを特徴とするレジストパターン形成方法。

【請求項4】請求項1記載のレジストパターン形成方法において、上記リンス液の固相化は冷却することによりなされることを特徴とするレジストパターン形成方法。

【請求項5】請求項1記載のレジストパターンの形成方法において、上記リンス液の固相化は、雰囲気減圧あるいは真空にすることによりなされることを特徴とするレジストパターン形成方法。

【請求項6】レジスト膜に所望のパターンを露光する工程と、該レジスト膜を現像処理及びリンス処理する工程と、該リンス処理で付着したリンス液をリンス液置換液に置換する工程と、該置換液を固相化する工程と、該置換液を昇華させる工程とを有することを特徴とするレジストパターン形成方法。

【請求項7】請求項6記載のレジストパターン形成方法において、固相化された上記置換液の昇華は、減圧下あるいは真空状態で行われることを特徴とするレジストパターン形成方法。

【請求項8】請求項6記載のレジストパターン形成方法において、上記置換液が第3ブチルアルコールであることを特徴とするレジストパターン形成方法。

【請求項9】請求項6記載のレジストパターン形成方法において、上記置換液の固相化は冷却によりなされることを特徴とするレジストパターン形成方法。

【請求項10】請求項6記載のレジストパターン形成方法において、上記置換液の固相化は、雰囲気を減圧あるいは真空にすることによりなされることを特徴とするレジストパターン形成方法。

【請求項11】現像液で基板上のレジストを現像する手段と、リンス液で現像液及び溶解したレジストを除去する手段及び該リンス液を乾燥させる手段を基本構成要素とする現像装置に於いて、リンス工程中に光を照射する手段を有することを特徴とする現像装置。

【請求項12】請求項11記載の現像装置において、上記光は上記レジストを硬化させる波長域の光であることを特徴とする現像装置。

【請求項13】請求項11記載の現像装置において、上

記光は上記レジストの架橋密度を向上させる波長域の光であることを特徴とする現像装置。

【請求項14】請求項11記載の現像装置において、上記光は光ファイバにより光源からレジストの現像処理部に導かれることを特徴とする現像装置。

【請求項15】請求項14記載の現像装置において、上記光源と上記現像処理部との間に熱線遮断フィルタを設けたことを特徴とする現像装置。

【請求項16】請求項11乃至15記載の現像装置において、上記光は上記リンス液の滴下処理中に行われることを特徴とする現像装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ULSI、半導体素子、表面弾性波素子、量子効果素子、超電導素子、マイクロマシンパーツ（マイクロギヤ等）、電子回路部品、光電子素子等の製造におけるレジストパターン形成方法およびその製造に使われる現像装置に関し、特に微細なパターン又はアスペクト比の高いパターン形成時におけるパターン倒れを有効に防止するパターンの形成方法および現像装置に関する。

【0002】

【従来の技術】ULSIの高集積化の要求とともに、極限的な微細レジストパターン形成が求められている。現在最小寸法0.2 μ m～0.3 μ mのレジストパターン形成が盛んに検討されており、先端的な研究では0.1 μ mを対象にしているものもある。また、マイクロマシン作製のため、膜厚の厚いレジスト（例えば100 μ m）を用いてアスペクト比（高さ／幅）の極めて高いレジストパターンを形成する技術開発も進められている。

【0003】レジストパターンは基板上にレジストを塗布し、露光した後、現像を行なって形成する。露光光源にはg線、i線等の紫外光、KrF、ArF等のエキシマレーザ光、Xe-Hgランプ等による遠紫外光、電子線、荷電粒子、X線等いろいろな線源が用いられている。現像には露光光源によらず主に液体の現像液を用いたウェット現像法が用いられている。ウェット現像法は工程が簡便であり、かつリンス液の洗浄作用による汚染や異物の少ない処理である。

【0004】図3はレジストパターン現像時にウェット現像法を実施する従来のレジストパターン形成工程の一例を示している。即ち同図（a）に示されるように、基板31上にレジスト32を塗布し、次に同図（b）に示されるように所望のパターンの形成されたマスク33を近接させて該パターンの露光を行う。あるいはレンズ（図示なし）を介して該パターンの露光を行う。この露光光34としては、紫外光、遠紫外光、X線、電子線、荷電粒子等が用いられる。更に同図（c）に示される様に該レジスト32を現像液35に浸し、感光領域と非感光領域におけるレジスト32の現像液35に対する溶解

速度差を利用してレジストパターン32aを形成する。そして同図(d)に示されるようにリンス液36により現像液及び該現像液に溶解したレジストを洗い流す。最後に同図(e)に示されるように、リンス液を乾燥させてレジストパターン32aを完成する。普通この乾燥は、基板31を高速で回転して行うスピン乾燥により行われる。

【0005】次に、従来のウェット現像装置について説明する。その代表的な構成を図4に示す。従来の装置は、レジスト現像液供給・吐出機構41、リンス液供給・吐出機構42、ウェハ吸着・回転機構43、ウェハ搬送機構(図示せず)、排気・ドレイン部44よりなる。現像動作は次のようになされる。まずレジストの付いたウェハを搬送系で搬送してきてウェハ吸着台の上に載せ、ウェハ45を吸着・固定する。次に現像液を滴下してウェハ上に現像液を盛る。このときウェハを低速で回転させレジスト全面に短時間で均一に現像液が盛られるようにする方法が一般的に用いられる。現像液は温調しておき、温度バラツキによる解像不良や寸法精度の低下を防止する。現像液がウェハ上に十分な量盛られた後、ウェハの回転をとめ、さらに現像液の滴下をとめて1〜2分程度その状態で現像を行なう。その後リンス液をウェハに吐出して現像液や現像液に溶出したレジストなどを洗い流す。この工程も一般にウェハを回転させながら行なう。また一般にリンス液はシャワー状あるいはスプレー状に吐出する。現像液やリンス液の廃液はドレイン部44より排出される。リンスを10〜60秒程度行なった後、ウェハを高速回転させてリンス液を乾燥する。このようにして現像処理を終わったウェハを搬送系により搬出して一連の処理を終了する。

【0006】なお従来の現像方法は、例えば、ジャーナルオブバキュームサイエンステクノロジー(J. Vac. Sci. Technol.) B6巻の2249頁から2253頁(1988年)および超LSI製造・試験装置ガイドブック1993年版電子材料11月号別冊(株)工業調査会(1992年11月20日発行)の92頁から97頁に記載されている。また従来の現像装置については上述の超LSI製造・試験装置ガイドブック1993年版電子材料11月号別冊(株)工業調査会(1992年11月20日発行)の92頁から97頁に記載されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従来の現像方法を用いて形成したレジストパターンは、微細パターン(例えば0.1 μ m)が倒れるという問題があった。またアスペクト比の高いレジストパターンが倒れるという問題もあった。ここで起こるパターン倒れは、近接したパターンが密集し、もたれ掛かるような倒れである。この例を図5の51に示す。

【0008】このようなパターン倒れがあると所望のレ

ジストパターンが形成できないので、作ろうとしている製品の歩留り低下、信頼性低下を引き起こす。素子を高密度に集積し、あるいはコンパクトな製品を作ろうとすると、微細なパターンが必要になるとともに微細なパターンを微細な間隔で配置する必要があるが、パターン倒れにより目標とするような高集積あるいはコンパクトな製品を作ることができなくなる。

【0009】本発明は従来技術の以上に示したような問題に鑑み創案されたものであり、レジストパターン倒れを有効に防止できるレジストパターン形成方法および現像装置、特に密集した微細なレジストパターン、あるいはアスペクト比の高いレジストパターンをパターン倒れなしに形成するためのレジストパターン形成方法および現像装置を提供しようとするものである。

【0010】なお、レジストパターン倒れの問題点指摘はジャパニーズジャーナルオブアプライドフィジックス(Jpn. J. Appl. Phys.)の31巻2954頁から2958頁(1992年)にかけて、またパターン倒れの現象解析については第40回応用物理学関係連合講演会予稿集509頁(1993年)発表番号29p-L-3に記載されている。

【0011】

【課題を解決するための手段】第1の手段は方法に関するものであり、現像液で現像する工程、液体のリンス液で現像液をリンスする工程、リンス液を固相にする工程、該固相になったリンス液を昇華させる工程を順次行なう。あるいは、現像液で現像する工程、液体のリンス液で現像液をリンスする工程、該リンス液を液体の置換液で置換する工程、該置換液を固相にする工程、該固相になった置換液を昇華させる工程を順次行なう。上記工程により、上記課題は解決される。なお高速処理を行うときは、上記固相化したリンス液あるいは固相化した置換液を昇華させる際に減圧とする。

【0012】第2の手段は現像装置に関するものであり、現像液でウェハ上のレジストを現像する機構と、リンス液で現像液及び溶解したレジストを除去する機構、レジストを硬化あるいはレジストが架橋系材料の場合架橋密度を上げるような波長を有する光をリンス中に照射する機構、及び該リンス液を乾燥させる機構を有する現像装置とする。該光照射機構により、上記課題は解決される。

【0013】また、該光照射中リンス液を流し続ける機構とする。このことにより該光照射に伴う現像装置部温度の上昇や温度不安定性を防止する。また光源をレジスト現像を行なっている場所すなわち現像処理部から隔離し、光をファイバで引出す。さらにファイバの途中に熱線遮断フィルタを設ける。

【0014】

【作用】レジストパターン倒れはリンス液が乾燥するときに発生し、そのパターン倒れを起こす力はリンス液の

表面張力である。この力はリンス液が乾く途中、リンス液界面がレジストパターン間に顔を出したとき発生し、リンス液にレジストパターン全体が浸かっている間はこの力は作用しない。

【0015】本発明の第1の手段では、リンスを十分行なって現像液及びレジスト溶解物を十分除去した後、レジストパターンがリンス液に浸った状態でこのリンス液を固相化させる。固相化させる方法としてはウェハを低温に置く方法と、雰囲気減圧あるいは真空にして気化熱により温度を下げて固相化させる方法などがある。この状態ではリンス液がパターン間に顔を出さないで表面張力は働かない。リンス液によっては固相化するとき体積変化を起こす。それによりパターン間に力が働くので体積変化を起こしにくい材料をリンス液に選ぶか、ウェハ全面で一様に凍結始める条件で凍結させる。凍結による体積変化を起こしにくい材料としてはアルコール系の材料がある。特に第3ブチルアルコール（tert-ブチルアルコール）は融点が25.4℃と常温付近で固相化し、かつこのときの体積変化が小さいので使いがてのよい材料である。その後この固相化したリンス液を昇華させる。即ち固相から液相を経ずに気体化する。固相化したリンス液が昇華していくと途中でレジストパターンが顔を出す、レジストパターンと固相化したリンス液との界面に働く力は極僅かであり、かつ固相は変形しにくいことからレジストパターンは倒れない。なお、昇華する速度は雰囲気の圧力を下げる、あるいは真空にすると速くなることから、減圧あるいは真空雰囲気での固相化したリンス液を昇華させるとスループットの優れる。

【0016】以上はリンス液を固相化させた後昇華させた場合の作用を述べたが、リンスした後リンス液を置換液に置換し、その置換液を上と同様に固相化、昇華させてレジストパターンを形成しても同様の理由で良い。この場合注意することはリンス液置換時にレジスト表面を液面から出さないようにすることである。液面からレジストパターンが顔を出すとその時点で表面張力が働き、パターン倒れを起こすもとなる。

【0017】置換液としては第3ブチルアルコールなどが良い。この材料は水や大部分のアルコールに完全に混じるので置換液として最適である。更に上述の様にその融点が25.4℃であり大変扱いやすい。この材料はアルコールであるが比較的高級アルコールであるため、ノボラック系のレジストでもその架橋率が比較的高い場合はレジストを溶かさない。

【0018】次に第2の手段による作用、すなわち本発明の現像装置の作用について説明する。最初にレジストパターン倒れを防止する作用について説明する。

【0019】上述のようにパターン倒れを起こす力はリンス液の表面張力である。この力はリンス液が乾く途中、リンス液界面がレジストパターン間に顔を出したと

き発生し、リンス液にレジストパターン全体が浸かっている間はこの力は作用しない。そこで本発明ではレジストパターンがリンス液に浸かっている間にレジスト強度を向上させ、リンス液乾燥時に作用する表面張力にレジストパターンが耐えるようにした。レジストの強度はレジストを硬化させる光あるいは架橋度を上げる光の照射で向上する。また一般にこの光の照射によりレジストと基板との接着強度も向上する。このためリンス液中でレジストを硬化させる光あるいは架橋度を上げる波長の光をレジストパターンに照射すると、レジストパターン倒れが防止できる。まだリンス液中にあるというものの、レジストパターン形成が終った現像後の処理なので、この光照射によるレジスト寸法及び形状の変化は無い。リンス液中で光照射を行なったことがポイントである。リンス前、即ち現像中かその前に光を照射するとパターン寸法が変わり、リンス液乾燥後では既に倒れた後である。

【0020】次に光照射に伴う温度上昇の問題を解決する作用について説明する。

【0021】レジストの寸法及び形状等は現像液の温度に大きく影響される。このため現像液の温度管理が極めて重要であり、通常バラツキ1℃以下の温度管理を行っている。温度バラツキは小さければ小さいほどレジストパターンの寸法精度が向上するので、一定温度での現像処理が望ましい。一般に光を照射すると温度が上昇する。本発明では現像終了後に光を照射するためそのウェハに対しては温度上昇の問題は生じないものの（枚葉処理の場合）次のウェハに影響がでる。従って本発明においても、現像処理部の温度は一定に保つ必要がある。そこで光照射時に温調されたリンス液を流し続け、ウェハの温度上昇を抑える。リンス液が乾かない限りレジストパターン間に表面張力は作用しないから、パターンを倒さずに温調ができる。また、光源を現像処理部から隔離し、光をファイバで伝える。このことにより熱源隔離を行なう。更に、ファイバの途中あるいは光源とファイバの接続部に熱線遮断フィルタを設けることにより温度上昇を起こさないようにする。照射光の指向性は特に必要なく、拡散光で十分なため、光ファイバで光を伝えても問題がない。

【0022】

【実施例】

（実施例1）以下、本発明の実施例を工程図である図1を用いて説明する。まず図1（a）に示すように基板1上にレジスト2を通常の方法で塗布した。この図には基板に段差が形成されていないが、段差があっても構わない。塗布後には通常の熱処理を施した。ここではレジストとしてPMMA（ポリメチルメタアクリレート）を用い、170℃20分の熱処理を行った。ただしこれは一実施条件に過ぎず、これに限るものではない。次に図1（b）に示すように通常の方法でマスク3を介して露光

光4をレジスト2に照射した。ここでは露光光としてX線を用いた。これもX線に限るものではなく、遠紫外光、電子線あるいは荷電粒子線でもよい。紫外光に感光するレジストであれば紫外光でもよい。また図ではマスクを近接させて露光した場合を示したが、レンズやミラーを介して露光してもよい。次に図1(c)に示すように通常の方法に従ってこのウェハ上に現像液5を盛り、現像を行って、現像液中にレジストパターン2aを形成した。現像液としては酢酸イソアミル1に対しイソプロピルアルコール2を混ぜた混合液を用いた。この現像液は液体である。現像時間は3分とした。この時間も一実施条件にすぎない。ここでは現像液をウェハ上に盛るいわゆるバドル現像を行ったがこれに限らず、現像液に浸すいわゆるディップ現像でも構わない。その後図1

(d)に示すように液体である第三ブチルアルコール6をウェハ上に流し、現像液及び溶解したレジストの除去を行った。即ちリンスした。第三ブチルアルコールの融点は25.4℃なのでこの処理はこれ以上の温度で行う必要がある。ここでは30℃でリンスした。次に図1

(e)に示すように、リンス後この第三ブチルアルコールからレジストパターン2aが顔を出さないように液盛りをしたままこのウェハを冷却し、第三ブチルアルコール7を固相化した。ここでは冷却温度を15℃とした。ただしこれも一実施条件にすぎない。25.4℃以下で固相化するので、これ以下の温度であればよい。ただし、温度が低いほど速く固相化するのでこの意味では低いほど良い。一方、あまりに低くすると温度差による体積変化により、レジストパターンに応力がかかり、パターン倒壊を引き起こす。また現像時の温度はパターン寸法や形状に大きな影響を与えるのでなるべく現像処理プロセスの温度を変化させないほうが好ましい。このことから10℃から20℃の範囲での処理が有効であった。この温度に保って第三ブチルアルコールを液化しないようにしながら、第三ブチルアルコールを昇華させて図1(f)に示すようにレジストパターン2aを形成した。大気中で昇華させることも可能であるが、真空あるいは減圧にすると昇華速度を上げることができ、有効であった。この処理により1μm膜厚の0.15μmライン&スペースパターンをパターン倒壊なしに形成することができた。一方、通常の現像処理を行った場合にはパターン倒壊が生じ、0.15μmライン&スペースパターンを形成することはできなかった。即ち現像液による現像まで上述の実施例と同様の処理を行い、その後イソプロピルアルコールあるいは水（これらは液体）によるリンスを行って、この液体を自然乾燥、回転乾燥、真空乾燥あるいは加熱乾燥させた場合にはパターンが倒壊した。

【0023】なお、本実施例では積極的にウェハ冷却を行なったが、そうではなく、第3ブチルアルコールを液化する程度の温度（例えば27℃）でリンス液として用い、その後雰囲気真空にする、あるいは減圧にするこ

とにより気化熱で固相化させてもよい。または送風等を行なって気化を促進し、その気化熱で固相化させてもよい。この時注意することは、液体状態の時には、レジストパターン2aが顔を出さないようにすることである。

【0024】（実施例2）以下、本発明の第2の実施例を図2を用いて説明する。まず図2(a)に示すように基板21上にレジスト22を通常の方法で塗布した。塗布後には通常の熱処理を施した。ここではレジストとしてPMMA（ポリメチルメタアクリレート）を用い、170℃20分の熱処理を行った。ただしこれは一実施条件に過ぎず、これに限るものではない。次に図2(b)に示すように通常の方法でマスク23を介して露光光24をレジスト22に照射した。ここでは露光光としてX線を用いた。これもX線に限るものではなく、遠紫外光、電子線あるいは荷電粒子線でもよい。紫外光に感光するレジストであれば紫外光でもよい。また図ではマスクを近接させて露光した場合を示したが、レンズやミラーを介して露光してもよい。次に図2(c)に示すようにこのウェハ上に現像液25を盛り、現像を行って、現像液中にレジストパターン22aを形成した。現像液としてはOEBR1000専用現像液（東京応化社商品名）を用いた。この現像液は液体である。現像時間は90秒とした。この時間も一実施条件にすぎない。ここでは現像液をウェハ上に盛るいわゆるバドル現像を行ったがこれに限らず、現像液に浸すいわゆるディップ現像でも構わない。その後図2(d)に示すように液体であるイソプロピルアルコール26をウェハ上に流し、現像液及び溶解したレジストの除去を行った。即ちリンスした。このリンスは水で行なっても構わない。その後図2(e)に示すようにこのウェハに液体である第三ブチルアルコール27を滴下してリンス液から第三ブチルアルコールに置換した。第三ブチルアルコールの融点は25.4℃なのでこの処理はこれ以上の温度で行う必要がある。ここでは30℃でリンスした。この際もレジストパターンがこれらの液から顔を出さないようにする。次に図2(f)に示すように、リンス後この第三ブチルアルコールからレジストパターン22aが顔を出さないように液盛りをしたままこのウェハを冷却し、第三ブチルアルコールを固相化した(28)。ここでは冷却温度を15℃とした。ただしこれも一実施条件にすぎない。25.4℃以下で固相化するので、これ以下の温度であればよい。ただし、温度が低いほど速く固相化するのでこの意味では低いほど良い。一方、あまりに低くすると温度差による体積変化により、レジストパターンに応力がかかり、パターン倒壊を引き起こす。また現像時の温度はパターン寸法や形状に大きな影響を与えるのでなるべく現像処理プロセスの温度を変化させないほうが好ましい。このことから10℃から20℃の範囲での処理が有効であった。この温度に保って第三ブチルアルコールを液化しないようにしながら、第三ブチルアルコールを昇

9

華させて図2(g)に示すようにレジストパターン22aを形成した。大気中で昇華させることも可能であるが、真空あるいは減圧にすると昇華速度を上げることができ、有効であった。この処理により1 μ m膜厚の0.15 μ mライン&スペースパターンをパターン倒壊なしに形成することができた。一方、通常の現像処理を行った場合にはパターン倒壊が生じ、0.15 μ mライン&スペースパターンを形成することはできなかった。即ち上述の実施例と同様の処理をリンスまで行い、その後このリンス液を自然乾燥、回転乾燥、真空乾燥あるいは加熱乾燥させた場合にはパターンが倒壊した。本実施例においても実施例1と同様、第3ブチルアルコールを積極的に低温下において固相化するのではなく、真空あるいは減圧下において固相化させてもよかった。

【0025】なお本実施例ではレジストとしてPMMAを用いたが第3ブチルアルコールに溶解しない材料であれば用いることができ、この材料に限るものではない。例えばAZ-PN-100(ヘキスト社商品名)やSAL601(シブレー社商品名)も用いることができた。すなわちAZ-PN-100をウェハに塗布し120℃2分の熱処理を行なった後露光し、再度110℃2分の熱処理を行ない、AZ312現像液(ヘキスト社商品名)に対し水を2加えた現像液に1分浸した後、5分間水洗し、乾かさないようにして第3ブチルアルコールに置換して第3ブチルアルコールを固相化後昇華することにより、レジストを溶解することなくパターン倒壊を防止することができた。またリンス液処理中に光照射を行ったり、リンス液処理後液中でレジスト表面の改質を行って第3ブチルアルコールに溶解しないようにすれば、そのままでは第3ブチルアルコールに溶解するレジストでも用いることができる。

【0026】上述の実施例では全て第3ブチルアルコールを用いたが、必ずしもこれに限るものではない。例えばリンス液として水を用い、途中でレジストパターンが顔を出さないようにしてこの水を低温で凍結させ、その後真空あるいは減圧下に置いてこの氷(凍結した水)を昇華させても効果がある。この方法で膜厚2 μ mの0.25 μ mライン&スペースパターンを形成することができた。通常の方法ではパターン倒壊を生ずる。ただし水から氷に相変化する際に大きな体積変化があるため、レジストパターンの疎密が激しい場合や、基板に大きな段差がある場合には、この氷を用いた場合には、パターン倒壊を生ずる。第3ブチルアルコールを用いた場合は、液体から固相に相変化する際の体積変化が約0.8%と小さいため、このような問題は生じない。パターン疎密が激しい場合にも、基板に大きな段差がある場合にも有効である。マイクロマシンパーツ作製のときは往々にして段差が極めて大きな基板上にレジストパターンを形成する必要がある。この場合、この方法は極めて有効である。液体から固相に相変化する際の許容される体積変

10

化量は形成しようとするパターンや基板段差に依存するが、0.15 μ mレベルのパターンに対しては3%の体積変化が許容された。大きな基板段差のある0.1 μ mレベルのパターンニングや基板段差構造の大きなマイクロマシンパーツを作る場合には体積変化を1%以下に抑える必要があった。体積変化量の調整は第3ブチルアルコールと水を混合することによって得られるが、これに限るものではなく、単一の材料でも良い。

【0027】また、実施例1のリンス液あるいは実施例2の置換液に水と第3ブチルアルコールの混合液を用いることも可能である。この場合、液相から固相への変化時の体積変化が大きくなり、その体積変化が水の場合に近づくというデメリットがあるものの、レジストを溶解する性質が少なくなるため、使用できるレジストの選択範囲が広がる。例えばポジレジストであるNPR A18SH2(長瀬産業社商品名)は第3ブチルアルコール液中で溶解するが、水と第3ブチルアルコールを1:1に混合することによりこの混合溶液中に10分間浸してもレジスト膜べりは生じず、有効であった。また第3ブチルアルコールと水を混合することにより液体から固相化する際の温度が下がる。混合濃度を変えることにより作業環境であるクリーンルームの標準的な温度23℃、あるいはそれよりやや低い20℃で固相化するように調整することができるので使い勝手が良い。但しこの使い勝手については水との混合液固有のものではなく、他のアルコールとの混合液、単一の材料、あるいは圧力等を調整してなされても良いことはいうまでもない。

【0028】上述の方法は全てリンス液あるいは置換液を固相化させることが特徴であるが、第3ブチルアルコールの場合、その表面張力が約22dyn/cmと水のそれに比べ約1/3のため、液体状態で乾燥させてもパターン倒壊を起こしにくい。エチルアルコールやイソプロピルアルコールとは異なり、AZ-PN-100等のレジストを溶解させないので、通常の方法のリンス液として用いても有効である。

【0029】(実施例3)本発明の実施例を装置断面の概要を示した図6を用いて説明する。本発明の装置は、レジスト現像液供給・吐出機構61、リンス液供給・吐出機構62、ウェハ吸着・回転機構63、ウェハ搬送機構(図示せず)、ドレイン・排気部64、光拡散レンズ系65、光ファイバ66、熱線遮断フィルタ67、光源68およびシャッター69よりなる。ここでは、光源として超高圧水銀ランプを用いた。光源68はレジストの処理を直接行なう場所、すなわち現像処理部70より離して配置し、また熱的な遮断を行なっていた。

【0030】次に本装置の動作を説明する。まずレジストの付いたウェハを搬送系で搬送してきてウェハ吸着台の上に載せ、ウェハ71を吸着・固定する。ここではレジストとして日立化成社のBLESTIV-7Sを用いた。これは紫外光に感光して架橋を起こすネガ型のレジ

ストである。なお、このレジストには紫外光で所望のパターンを露光しておいた。露光光は紫外光に限らず、例えばX線でも良い。次に現像液を滴下してウェハ上に現像液を盛る。現像液はこのレジストに対して通常用いられているテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド水溶液を用いた。このとき一般的に用いられている方法と同様に、ウェハを低速で回転させてレジスト全面に短時間で均一に現像液を盛った。現像液は温調しておいた。これも通常の方法と同様である。現像液がウェハ上に十分な量盛られた後(約5秒)、ウェハの回転をとめ、さらに現像液の滴下をとめて2分間その状態で現像を行なった。その後ウェハを低速で回転させながらリンス液をウェハに吐出して現像液や現像液に溶出したレジストなどを洗い流した。リンス液は水である。10秒間洗い流した後、シャッター69を開いて光源68の光を光ファイバ66を通じてウェハ上のレジストパターンに照射した。光は拡散レンズ系65により拡がり、またウェハを回転させていることからウェハ全面に光は照射される。照射光の指向性は特に問題にならない。この間もリンス液を吐出し、またウェハを低速で回転させて常に新しいリンス液が絶え間なくウェハに注がれるようにした。ここでは 30 J/cm^2 の光を照射したがウェハ及び現像処理部の温度上昇は認められず、光照射機構がない通常の場合と同じく温度を $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以内に制御することができた。 1 KJ/cm^2 の光を照射しても温度上昇は認められなかった。現像液やリンス液の廃液はドレイン部64より逐次排出される。このリンスを20秒間行なった後、ウェハを高速回転させてリンス液を乾燥した。このようにして現像処理を終わったウェハを搬送系により搬出して一連の処理を終了した。その結果 $1\mu\text{m}$ 膜厚の $0.15\mu\text{m}$ ライン&スペースパターンをパターン倒れなく、しかも寸法精度を損なうことなく、形成することができた。光照射機構のない通常の現像装置を使った場合には $1\mu\text{m}$ 膜厚の $0.15\mu\text{m}$ ライン&スペースパターンは倒壊し、形成することはできなかった。この場合パターン倒壊なく形成できる最小のパターンは $0.2\mu\text{m}$ ライン&スペースであった。

【0031】なお、本方法ではリンス液滴下による温調、光ファイバによる現像処理部と光源の引き離し、及び熱遮断フィルタの使用により光照射に伴う温度上昇を抑え、高い温度コントロールを行なったが、これらを全て用いなくてもそれ相応の温度コントロールができることはいうまでもない。例えばリンス液滴下を行なわなくても $\pm 0.7^\circ\text{C}$ で温度コントロールすることができた。また、光源から現像処理部へ光を伝える手段として光ファイバを用いたが、これに限らず、直接光を飛ばしてあるいはミラー等を介して伝えても良い。光ファイバはフレキシビリティに富むので、とりまわしが容易であり、その意味でメリットが大きい。なお、当然のことであるが、ウェハを1枚しか処理しないときはこれらの温調は

不要であり、この場合にも所望のレジスト形状や寸法精度を得ることができた。

【0032】(実施例4)ランプを超高圧水銀灯から遠紫外光がより効率的にできるXe-Hgアークランプに代えた実施例3と同様の現像装置を組み、同様の手法により現像処理を行った。但しこの実験にはノボラック系のポジ型フォトリソレジストを用いた。光源はこのランプに限らずエキシマレーザやマイクロ波励起の遠紫外ランプでもかまわない。遠紫外光が照射できることが重要である。遠紫外光照射によりノボラック樹脂が架橋し、レジストの強度が増す。この現像装置を用いることにより、 $0.5\mu\text{m}$ 膜厚の $0.1\mu\text{m}$ ライン&スペースパターンを形成することができた。本処理装置を用いない場合はパターン倒壊が起こり、このパターンを形成することはできなかった。

【0033】(実施例5)本発明の実施例を装置断面の概要を示した図7を用いて説明する。本発明の装置は、レジスト現像液供給・吐出機構81、リンス液供給・吐出機構82、ウェハ吸着・回転機構83、ウェハ搬送機構(図示せず)、ドレイン・排気部84およびアレー状光照射機構85よりなる。アレー状光照射機構はレンズがアレー状に並び個々のレンズに光源が付いているものである。この照射機構の中には温調水が循環するようにしてあり、この温調水によって光照射に伴う温度の上昇が抑えられるようになっている。なお、このレンズ群に直接光源が付いているのではなく、光源から導かれた光が光ファイバで個々のレンズに供給されるようになっていても良い。

【0034】次に本装置の動作を説明する。まずレジストの付いたウェハを搬送系で搬送してきてウェハ吸着台の上に載せ、ウェハ86を吸着・固定する。ここではレジストとして日立化成社のBLESTIV-7Sを用いた。これは紫外光に感光して架橋を起こすネガ型のレジストである。なお、このレジストには紫外光で所望のパターンを露光しておいた。露光光は紫外光に限らず、例えばX線でも良い。次に現像液を滴下してウェハ上に現像液を盛る。現像液はこのレジストに対して通常用いられているテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド水溶液を用いた。このとき一般的に用いられている方法と同様に、ウェハを低速で回転させてレジスト全面に短時間で均一に現像液を盛った。現像液は温調しておいた。これも通常の方法と同様である。現像液がウェハ上に十分な量盛られた後(約5秒)、ウェハの回転をとめ、さらに現像液の滴下をとめて2分間その状態で現像を行なった。その後ウェハを低速で回転させながらリンス液をウェハに吐出して現像液や現像液に溶出したレジストなどを洗い流した。リンス液は水である。10秒間洗い流した後、アレー状光照射機構により光をウェハ上のレジストパターンに照射した。ウェハを回転させていることからウェハ全面に光は照射される。照射光の指向性は特に

問題にならない。この間もリンス液を吐出し、またウェハを低速で回転させて常に新しいリンス液が絶え間なくウェハに注がれるようにした。ここでは 30 J/cm^2 の光を照射したがウェハ及び現像処理部の温度上昇は認められず、光照射機構がない通常の場合と同じく温度を $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以内に制御することができた。現像液やリンス液の廃液はドレイン部84より逐次排出される。このリンスを20秒間行なった後、ウェハを高速回転させてリンス液を乾燥した。このようにして現像処理を終わったウェハを搬送系により搬出して一連の処理を終了した。その結果 $1\mu\text{m}$ 膜厚の $0.15\mu\text{m}$ ライン&スペースパターンをパターン倒れなく、しかも寸法精度を損なうことなく、形成することができた。光照射機構のない通常の現像装置を使った場合には $1\mu\text{m}$ 膜厚の $0.15\mu\text{m}$ ライン&スペースパターンは倒壊し、形成することはできなかった。この場合パターン倒壊なく形成できる最小のパターンは $0.2\mu\text{m}$ ライン&スペースであった。

【0035】

【発明の効果】レジストパターン、特に密集した微細なレジストパターンやアスペクト比の高いレジストパターンのパターン倒れを防止でき、歩留りや信頼性が向上する。

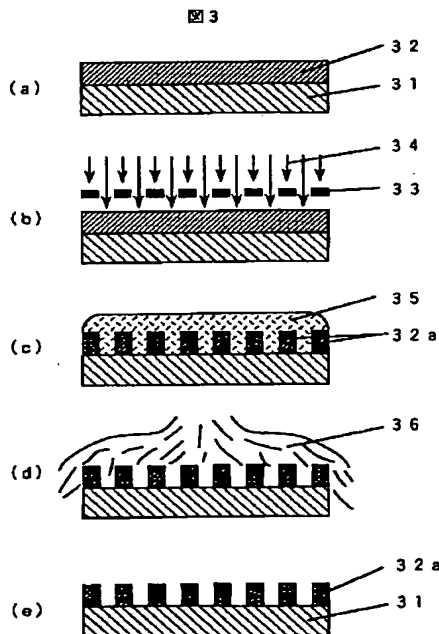
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例を示す工程図。

【図2】本発明の第2の実施例を示す工程図。

【図3】従来のウェット現像方法を示す工程図。

【図3】



*【図4】従来の現像装置の基本構成を示す装置断面図。

【図5】レジストパターン倒れの状況を示すパターン断面模式図。

【図6】本発明装置の基本構成を示す装置断面図。

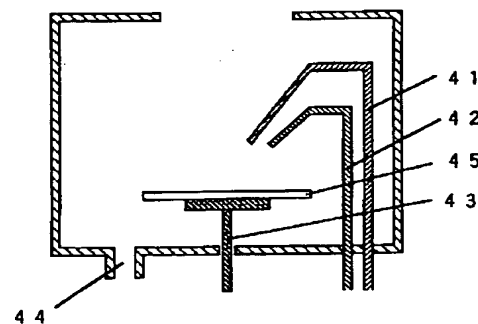
【図7】第5の実施例における装置の基本構成を示す装置断面図。

【符号の説明】

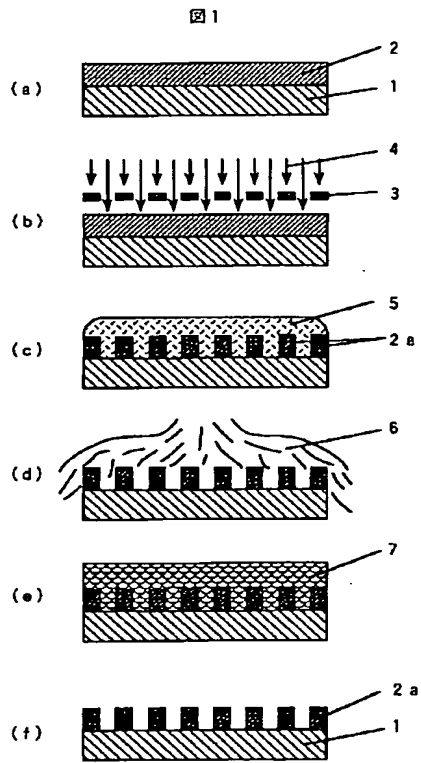
1…基板、2…レジスト、2a…レジストパターン、3…マスク、4…露光光、5…現像液、6…リンス液（液体）、7…リンス液（固相）、21…基板、22…レジスト、22a…レジストパターン、23…マスク、24…露光光、25…現像液、26…リンス液（イソプロピルアルコール）、27…置換液（液体）、28…置換液（固相）、31…基板、32…レジスト、32a…レジストパターン、33…マスク、34…露光光、35…現像液、36…リンス液（液体）、41…現像液供給・吐出機構、42…リンス液供給・吐出機構、43…ウェハ吸着・回転機構、44…ドレイン・排気部、45…ウェハ、51…レジストパターン、61…現像液供給・吐出機構、62…リンス液供給・吐出機構、63…ウェハ吸着・回転機構、64…ドレイン・排気部、65…光拡散レンズ系、66…光ファイバ、67…熱線遮断フィルタ、68…光源、69…シャッタ、70…現像処理部、71…ウェハ、81…現像液供給・吐出機構、82…リンス液供給・吐出機構、83…ウェハ吸着・回転機構、84…ドレイン・排気部、85…アレー状光照射機構、86…ウェハ。

【図4】

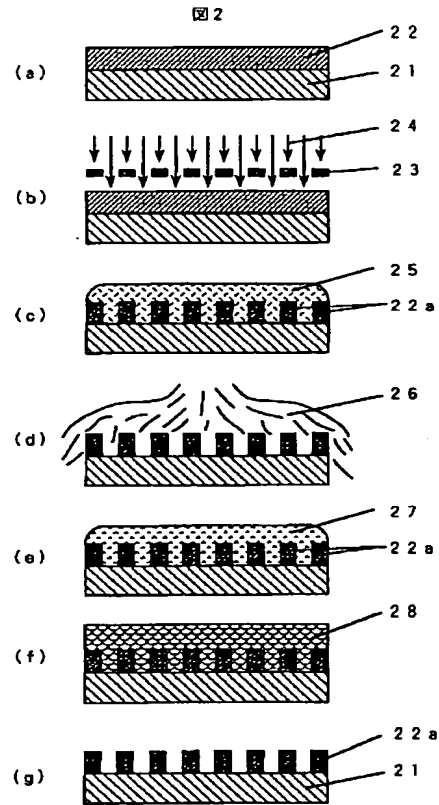
図4



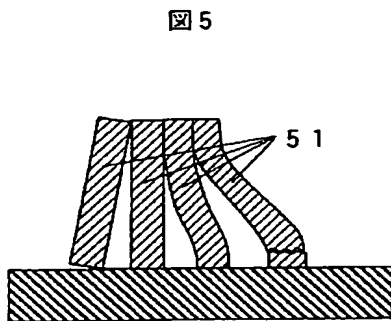
【図1】



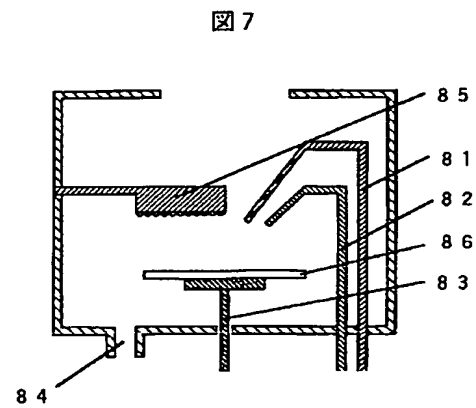
【図2】



【図5】

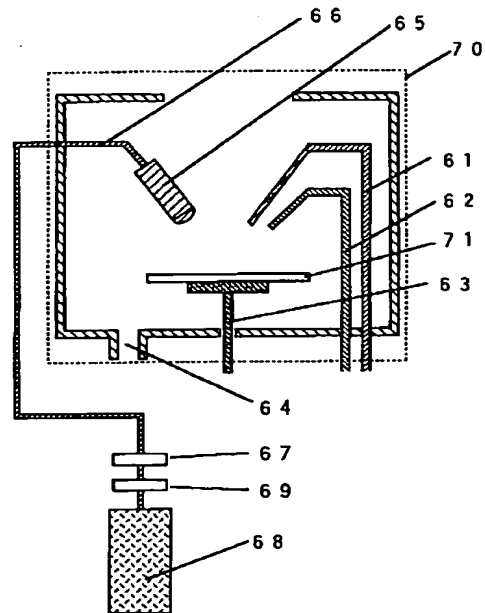


【図7】



【図6】

図6



フロントページの続き

(72)発明者 森上 光章
茨城県つくば市和台16番1 株式会社ソル
テック筑波研究所内

(72)発明者 老泉 博昭
茨城県つくば市和台16番1 株式会社ソル
テック筑波研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.